

УДК 543.253:543.31

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОЛОГИИ «РАСПОЗНАВАНИЯ ОБРАЗОВ»

С.И.Паршаков, Л.В.Алешина, Н.Ю.Стожко*, А.З.Брайнина*, Г.Н.Липунова*
ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет-УПИ»,
620002, Екатеринбург, Мира, 19
spi@basko.ru

*ГОУ ВПО «Уральский государственный экономический университет»,
620219, Екатеринбург, 8 Марта, 62
alv@usue.ru

Поступила в редакцию 21 марта 2007 г.

Разработан способ экспрессного вольтамперометрического определения тяжелых металлов в природных водах с использованием нетоксичного толстопленочного модифицированного графитсодержащего электрода и программного обеспечения, основанного на методологии «распознавания образов». Время одновременного определения Cu (II), Pb (II), Cd (II) и Zn (II) составляет 3 минуты. Правильность результатов анализа природных вод разработанным способом подтверждена согласованием с атомно-абсорбционной спектрометрией.

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, тяжелые металлы, совместное определение, модифицированные электроды, распознавание образов.

Паршаков Станислав Иванович – кандидат технических наук, доцент кафедры ОМД ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ», научный руководитель лаборатории вычислительной техники УГТУ-УПИ.

Область научных интересов: автоматизация экспериментальных исследований, приборная автоматика, разработка и автоматизация технических и технологических систем обработки металлов давлением.

Автор свыше 100 публикаций по перечисленным направлениям.

Алешина Людмила Викторовна – научный сотрудник кафедры химии Уральского государственного экономического университета.

Область научных интересов: электроаналитическая химия, методическое обеспечение вольтамперометрического анализа.

Опубликовано 20 работ.

Стожко Наталья Юрьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии Уральского государственного экономического

университета.

Область научных интересов: инверсионная вольтамперометрия, модифицированные электроды, сенсоры, датчики, электрохимический микроанализ.

Опубликовано свыше 120 работ.

Брайнина Хьена Залмановна – доктор химических наук, профессор кафедры химии Уральского государственного экономического университета.

Область научных интересов: теория метода инверсионной вольтамперометрии, модифицированные электроды, био и иммуносенсоры, датчики, электрохимический микроанализ.

Опубликовано свыше 350 работ.

Липунова Галина Николаевна – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ».

Область научных интересов: синтез и исследование свойств гетероциклических соединений, формазапов.

Опубликовано свыше 250 работ.

Для решения задач экологического и промышленного мониторинга весьма актуальным является создание экспертных аналитических систем, способных в режиме реального времени предоставлять полную информацию о составе сложных, многокомпонентных объектов исследо-

вания. Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ), как наиболее чувствительный, простой и экспрессный метод электрохимического анализа, может быть с успехом применен для создания электроаналитических систем оперативного реагирования на изменение концентрации токсич-

ных веществ в окружающей среде. Основой таких систем, безусловно, должны стать надежные, нетоксичные, миниатюрные и дешевые датчики информации (электроды, сенсоры), обеспечивающие высокую чувствительность и селективность к максимальному числу компонентов анализируемой системы. Наиболее полно перечисленным требованиям удовлетворяют, так называемые, толстопленочные графитсодержащие электроды [1-3].

Ранее нами был разработан нетоксичный толстопленочный модифицированный графитсодержащий электрод (ТМГЭ) для концентрирования и определения ионов Cu (II), Pb (II), Cd (II) и Zn (II) методом анодной инверсионной вольтамперометрии. В качестве модифицирующего реагента было выбрано соединение класса формазанов: 1-(0-хлорфенил)-3-фенил-5-(6-метил-4-оксо-пиримидинил-2) формазан (ФЗ) [4]. Нижняя граница определяемых содержаний с помощью ТМГЭ составляет 5 мкг/дм³ для цинка, 0.2 мкг/дм³ для кадмия, 0.5 мкг/дм³ для свинца и меди при продолжительности концентрирования 2 мин.

Для упрощения алгоритмов электроанализа и быстрого получения адекватной информации о составе многокомпонентных растворов целесообразно применение хемометрических подходов на основе математических методов обработки аналитического сигнала и последующего анализа вольтамперных кривых. Один из таких подходов был реализован в сенсорных системах типа «электронный язык», обладающих невысокой селективностью, но высокой перекрестной чувствительностью к компонентам раствора [5-7]. Математическая обработка сигналов такой мультисенсорной системы сводится к решению системы уравнений, связывающих величину тока каждого сенсора с концентрациями определяемых элементов в виде сложной многомерной калибровки.

В случае использования одного сенсора, проявляющего чувствительность к большому числу компонентов смеси, часто возникают трудности по расшифровке вольтамперограмм, обусловленные взаимным влиянием элементов, искажением аналитических сигналов элементов, перекрытием пиков и т.д. Для извлечения полезной и корректной информации привлекают современные методы обработки многомерных данных (метод главных компонент, кластерный, факторный анализ, нейронные сети) [8-10].

В качестве сенсора в этих работах обычно используется ртутный электрод. Однако новый закон Европейского союза по химической безопас-

ности запрещает производство и применение химических веществ повышенной опасности, способных к накоплению. Чрезвычайная токсичность ртути - элемента первого класса опасности - делает необходимым и актуальным применение новых нетоксичных электродных материалов для полного изъятия из анализа ртутьсодержащих электродов.

Цель настоящей работы состояла в разработке экспрессного способа анализа природных вод на содержание тяжелых металлов с использованием нетоксичного электрода и программного обеспечения, специально разработанного к вольтамперометрическому анализатору «ИВА-5». Действие программы основано на модифицированной для инверсионной вольтамперометрии методологии «распознавания образов».

Экспериментальная часть

В работе использовали реактивы квалификации о.с.ч. или х.ч. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду, дополнительно перегнанную в присутствии серной кислоты и калия марганцевокислого. Применяли растворы ГСО № 7255-96 Cu (II), № 7252-96 Pb (II), № 7472-98 Cd (II), № 7256-96 Zn (II), содержащие 1 мг/см³ ионов металлов. Растворы солей, содержащих ионы Cu (II), Pb (II), Cd (II), Zn (II) в меньших концентрациях, готовили последовательным разбавлением исходных растворов Cu (II), Pb (II), Cd (II) раствором 0.1 моль/дм³ HCl, Zn (II) - дистиллированной водой.

Регистрация вольтамперограмм в постоянно-токовом режиме осуществляли на вольтамперометрическом анализаторе «ИВА-5» по ТУ 4215-001-05828695-95 (НПВП «ИВА», г. Екатеринбург). Вольтамперометрические измерения проводили в трехэлектродной ячейке, где рабочим электродом служил ТМГЭ [11], вспомогательным электродом - стеклоуглеродный стержень; электродом сравнения - хлоридсеребряный насыщенный типа ЭВЛ-1МЗ.

Рабочий электрод модифицировали 1-(0-хлорфенил)-3-фенил-5-(6-метил-4-оксо-пиримидинил-2) формазаном, который синтезировали по методике [12, 13].

Одновременное концентрирование Cu (II), Pb (II), Cd (II) и Zn (II) на поверхности электрода проводили в течение 30 с при потенциале -1.4 В в фоновом растворе, содержащем 0.1 М CH₃COONa + 0.35 М NaCl + 10⁻³ М HCl. Аналитическим сигналом (АС) служила амплитуда анодной вольтамперограммы в интервале потенциалов окисления определяемого элемента. Аналитический сигнал

кадия AC_{Cd} регистрировали при потенциале $-0,6 \pm 0,05$ В, AC_{Zn} при $-0,9 \pm 0,1$ В, AC_{Pb} при $-0,35 \pm 0,05$ В, AC_{Cu} при $-0,15 \pm 0,05$ В.

Результаты и их обсуждение

В результате анализа полученных экспериментальных данных одновременного определения Cu (II), Pb (II) Cd (II) и Zn (II) в модельных растворах, было отмечено сходство вольтамперных кривых с одинаковым соотношением концентраций определяемых элементов, полученных в оптимальных подобранных условиях с использованием фиксированной методики. Для классификации вольтамперограмм и последующего определения количественного состава анализируемого объекта был применен алгоритм, использующий модифицированную методологию распознавания образов, заключающуюся, упрощенно, в сопоставлении вольтамперограммы анализируемого образца с образами вольтамперных кривых с известным содержанием определяемых элементов, хранящихся в заранее сфор-

мированной базе данных. Концентрации элементов в анализируемом объекте оценивали интерполяцией данных, взятых из базы, для образов, наиболее близких к образу анализируемой кривой.

Разработаны правила формализации свойств реальной вольтамперной кривой, таких как расположение, количество, площадь пиков и т.п., основанные на замене вольтамперной кривой характеристической [14]. Конструирование характеристической кривой осуществляли следующим образом. Зависимость тока от потенциала (вольтамперная кривая) рассматривается как стохастически непрерывный на интервале развертки числовой случайный процесс, содержащий особенности в области аналитического сигнала. При регистрации осуществляли квантование этой зависимости по времени и преобразование результата измерения в цифровую форму. Полученная выборочная функция или реализация (рис. 1, а) представляет собой зашумленный помехами временной ряд, содержащий тренд, определяемый параметрами развертки потенциала.

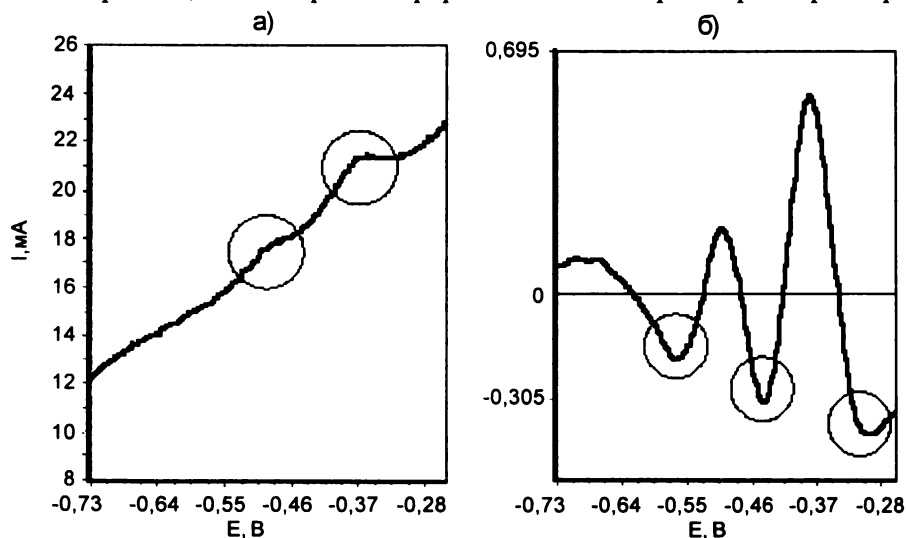


Рис. 1. Анализируемая кривая (а) и характеристическая кривая (б)

Влияние тренда можно уменьшить при переходе к дифференциальной форме представления временного ряда, однако, в этом случае резко возрастает ошибка от случайных помех, что затрудняет поиск и оценку полезного сигнала. Для улучшения распознавания слабых сигналов ряд подвергали очистке от выбросов и последующей фильтрации с использованием синусоидального окна Ханна. Для очищенной выборочной функции строится нуль-центрированная характеристическая зависимость (рис. 1, б), содержащая ярко выраженные точки минимумов, положение которых соответствует границам пиков. Координаты максимумов на характеристической кривой совпадают с координатами вершин пиков на

исходной вольтамперной кривой, а величина площади пика над нулевой линией функционально связана с концентрацией соответствующего элемента. Эти особенности характеристической зависимости позволяют рассматривать ее в качестве важнейшего классификационного признака образа.

Следующими по важности признаками были выбраны величина тренда и количественные оценки, характеризующие отклонение зарегистрированной кривой от эталонной. Эталонная кривая - «идеал» выбрана путем усреднения массива кривых, полученных с использованием модельных растворов с известными концентрациями анализируемых элементов.

Во множество классификационных признаков были также включены границы потенциальных зон АС элементов, определенные по положению минимумов характеристической кривой. Для компактного представления базы и ускорения поиска образов-аналогов исходные вольтамперограммы, характеристические кривые и эталонные кривые сохраняли в виде Фурье-образов. Размерные количественные классификационные признаки перед внесением в базу приводили к безразмерной форме.

Алгоритм распознавания реализован в виде программы, работающей в двух режимах - обучения и анализа. Перед началом обучения формировали эталонные кривые с известными концентрациями элементов. Для сокращения числа опытов при формировании образов эталонных кривых использовали методы планирования эксперимента [15]. Фиксирование выбранного образа «идеальной» эталонной кривой послужило началом формирования базы данных. Изменение этого образа в дальнейшем не допускалось, поскольку он являлся опорным для количественного определения классификационных признаков всех остальных образов, хранящихся в базе.

Таблица 1

Состав «обучающих» модельных растворов, мкг/дм³

№ раствора	Zn (II)	Cd (II)	Pb (II)	Cu (II)
1	100	20	50	50
2	200	40	100	100
3	10	2	2	4
4	20	4	4	8
5	100	2	2	4
6	200	4	4	8
7	10	20	2	4
8	20	40	4	8
9	10	2	50	4
10	20	4	100	8
11	10	2	2	50
12	20	4	4	100

Далее осуществляли накопление базы оригиналов, содержащей образы кривых, снятых при известных концентрациях анализируемых элементов (рис. 2). Для формирования базы было использовано 12 модельных растворов, содержащих Cu (II), Pb (II), Cd (II), Zn (II) с разным набором концентраций. В качестве минимальных концентраций ионов металлов были взяты значения ПДК для вод рыбохозяйственного назначения, а в качестве максимальной – 200 мкг/дм³ для цинка, 100 мкг/дм³ для свинца и меди, а также 40

мкг/дм³ для кадмия (табл. 1).

Последующее пополнение базы (рис. 2) осуществляли с использованием модельных растворов с известными наборами концентраций.

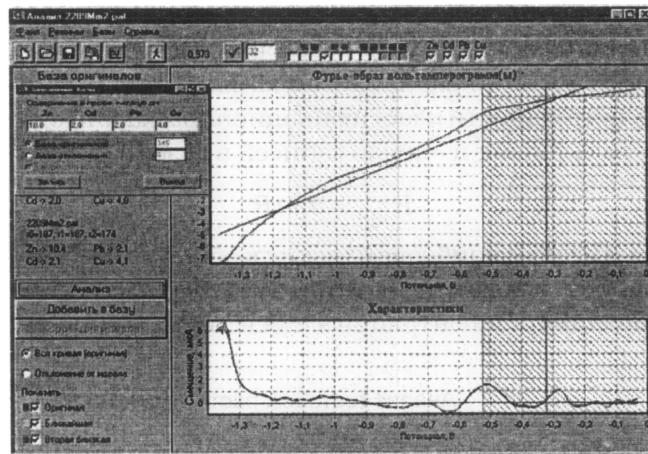


Рис.2. Заполнение базы данных

Образы, содержащие свыше 50 классификационных признаков, характеризующих кривую с соответствующей им известной концентрацией элементов, вместе с эталонной кривой сформировали базу оригиналов. С использованием полученной базы в режиме анализа проводили определение количественного состава объектов с неизвестной концентрацией элементов.

С использованием фиксированной методики (той же, что и при создании баз) осуществляли регистрацию вольтамперограммы и получение характеристической кривой. Новую кривую программно подвергали классификации с распознаванием ее образа на основе имеющейся базы оригиналов (рис. 3).

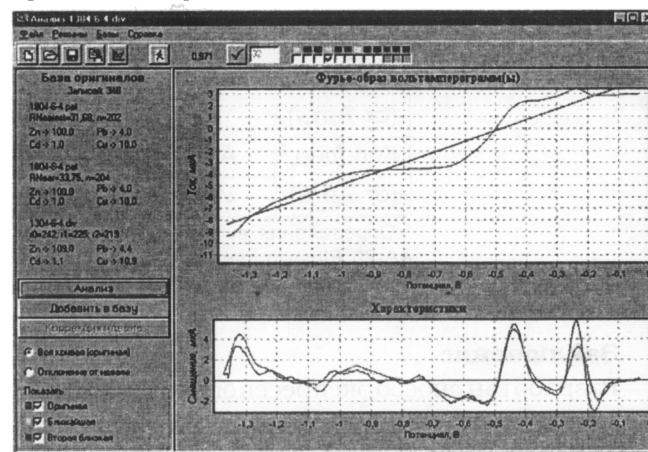


Рис.3. Анализ вольтамперограммы. Модельный раствор № 6

В сформированной при обучении базе программа осуществляет поиск оригиналов, наиболее близких к исследуемому образцу. Для определения близости введена метрика - комплексная характеристика «расстояния» между образ-

цом и оригиналом R_j :

$$R_i = \sum_{j=1}^n c_j (x_i - x_{ij})^2$$

где x_i - текущая характеристика образа исходной кривой; x_{ij} - аналогичная характеристика j-кривой в базе; c_j - весовой коэффициент, учитывающий априорные представления о важности и влиятельности классификационных характеристик кривой; n - число записей в базе;

$$R_{\text{ближ}} = \min_{j=1, n} R_j$$

По двум наиболее близким к образцу оригиналам осуществляется интерполяция (или экстраполяция) концентрации элементов. Если «рассто-

яние» до ближайших образов оказывается слишком большим или найденная концентрация не соответствует априорным представлениям, то, после контрольного анализа другими методами, образ и скорректированный результат нужно занести в базу. Таким образом, база открыта для последующего пополнения и коррекции.

Для проверки правильности работы «обученной» программы был проведен анализ тестовых растворов по методу «введено-найденно». Результаты этого эксперимента представлены в табл. 2. Хорошее совпадение введенных и найденных концентраций элементов подтверждает правильность полученных результатов.

Таблица 2

Анализ тестовых растворов по методу «введено-найденно» ($P = 0,95$; $n = 10$), мкг/дм³

№ раствора	Zn (II)		Cd (II)		Pb (II)		Cu (II)	
	Введено	Найдено	Введено	Найдено	Введено	Найдено	Введено	Найдено
1	10,0	9,4 ± 0,7	2,0	1,9 ± 0,1	6,0	5,6 ± 0,4	100	93 ± 6
2	20,0	19,8 ± 0,9	4,0	3,9 ± 0,8	12,0	11,9 ± 0,8	200	198 ± 14
3	5,0	5,1 ± 0,8	1,0	0,9 ± 0,2	1,0	1,2 ± 0,2	2	2,2 ± 0,4
4	10,0	10,9 ± 0,9	2,0	2,1 ± 0,2	2,0	2,2 ± 0,2	4	4,3 ± 0,3
5	200	211 ± 19	2,0	2,1 ± 0,2	8,0	8,4 ± 0,7	20	21 ± 2

Программа по «распознаванию образов» (табл. 3) была апробирована в анализе природных вод с использованием ТМГЭ. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами атомно-аб-

сорбционной спектроскопии (ААС). Наблюдается лучшая воспроизводимость результатов в методе ИВ по сравнению с ААС.

Таблица 3

Результаты определения тяжелых металлов в природных водах методом атомной абсорбционной спектроскопии и инверсионной вольтамперометрии с помощью толстополеночного графитсодержащего электрода, модифицированного пиримидинилазамещенным формазаном ($P = 0,95$, $n = 3$)

Объект	Метод, электрод	Найдено, мкг/дм ³			
		Zn (II)	Cd (II)	Pb (II)	Cu (II)
Река, (ст. Аять)	ААС*	46 ± 12	< 0,3	0,5 ± 0,2	8 ± 3,2
	ИВ	49 ± 4	0,20 ± 0,06	0,4 ± 0,1	7,5 ± 1,9
Колодец, (ст. Аять)	ААС*	95 ± 24	0,9 ± 0,4	4 ± 1	10 ± 4
	ИВ-1	100 ± 9	0,7 ± 0,2	3,0 ± 0,1	10 ± 2

* Определения выполнены на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Spectr AA-20 Plus» с электротермической атомизацией в испытательной лаборатории химической службы АОО «Свердловэнерго». МВИ по ГОСТ Р 51309-99.

Заключение

Разработан способ экспрессного вольтамперометрического определения тяжелых металлов в природных водах с использованием нетоксичного толстополеночного модифицированного графитсодержащего электрода и программного обеспечения, основанного на методологии распознавания образов. Алгоритм обучения программы, позволяющий постоянно пополнять базу эталонов, способствует повышению точности количествен-

ного анализа и расширению границ определяемых концентраций. По мере увеличения объема базы и числа сохраняемых параметров шаблонов целесообразен переход к более сложному алгоритму идентификации образов - технологии нейронных сетей.

Время анализа природной воды на содержание Cu (II), Pb (II), Cd (II) и Zn (II) составляет 3 минуты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Honeychurch K.C. Voltammetric studies of lead at a 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol modified screen-printed carbon electrode and its trace determination in water by stripping voltammetry / K.C.Honeychurch, J.P.Hart, D.C.Cowell // *Analyt. Chim. Acta*. 2001. V. 431. P. 89-99.
2. Wang J. Electrochemical activation of screen-printed carbon strips / J.Wang, M.Pedrero, H.Sakslund, O.Hammerich, J.Pingarron // *Analyst*. 1996. V. 121. P. 345-350.
3. Brainina Kh. Disposable thick film modified graphite electrodes for stripping voltammetry / Kh.Brainina, A.Ivanova, N.Malakhova // *Analyt. Chim. Acta*. 1997. V.349. P.85-91.
4. Стожко Н.Ю. Толстопленочный углеродсодержащий электрод, модифицированный формазаном, для определения меди, свинца, кадмия и цинка / Н.Ю.-Стожко, Г.Н.Липунова, Т.И.Маслакова, Л.В.Алешина, А.З.Брайнина // *Журн. аналит. химии*. 2004. Т.59, №2. С.202-208.
5. Ivarsson P. Discrimination of tea by means of a voltammetric electronic tongue and different applied waveforms / P.Ivarsson, S.Holman, N-E Hojer, C.Krantz-Rulcker, F.Winguist // *Sensor and actuators*. 2001. В 76. P.449-454.
6. Krantz-Rulcker Ch. Electronic tongues for environmental monitoring based on sensor arrays and pattern recognition: a review / Ch.Krantz-Rulcker, M.Stenberg, F.Winguist Ingemar Lundstrom // *Anal. Chim. Acta*. 2001. V.426. P.217-226.
7. Власов Ю.Г. Мультисенсорные системы типа электронный язык - новые возможности создания и применения химических сенсоров / Ю.Г.Власов, А.В.Легин, А.М.Рудницкая // *Успехи химии*. 2006. Т.75, №2. С.141-150.
8. Ensafi A.A. Simultaneous determination of copper, lead and cadmium by cathodic adsorptive stripping voltammetry using a artificial neural network / A.A.Ensafi, T.Khayamian, A.Benvidi, E.Mirmomtaz // *Anal. Chim. Acta*. 2006. V.561. P.225-232.
9. Cladera A. Resolution of highly overlapping differential pulse anodic stripping voltammetric signals using multicomponent analysis and neural network / A.Cladera, J.Alpizar, J.M.Estela V.Cerda, M.Catasus, E.Lastres, L.Garcia // *Anal. Chim. Acta*. 1997. V. 350, P. 163-169.
10. Chan H. Artificial neural network network processing of stripping analysis. Responses for identifying and quantifying heavy metals in the presence of intermetallic compounds formation / H.Chan, A.Butler, D.M.Falck, M.SFreund // *Analyt. Chem*. 1997. V.69, P.2373-2378.
11. Брайнина Х.З. Безртутный электрод для определения амальгамообразующих элементов методом инверсионной вольтамперометрии / Х.З.Брайнина, Н.Ю.Стожко, Л.В.Алешина, Г.Н.Липунова // *Журн. аналит. химии*. 2003. Т.58, №10. С.1078-1084.
12. Липунова Г.Н. О строении несимметричных формазанов ряда бензазолов / Г.Н.Липунова, Н.П.Беднягина // *ХГС*. 1969. №5. С.882-884.
13. Караваева Е.С. Формазаны пиримидинового ряда / Е.С.Караваева, Н.П.Беднягина, Т.И.Шаркова // *ХГС*. 1975. №10. С.1420-1422.
14. Brainina Kh. / Kh. Brainina, I.Kubysheva, E.Miroshnikova, S.Parshakov, Y.Maksimov, A.Volkonsky // *Field Anal. Chem. and Technology*. 2001. V. 5 (6), P.260-271.
15. Афифи А., Эйзен С. Статистический анализ: Подход с использованием ЭВМ. М.: Мир, 1982. 488 с.

* * * * *

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF HEAVY METALS WITH "PATTERN RECOGNITION" METHODOLOGY

S.I.Parshakov, L.V.Aleshina, N.Yu.Stozhko, A.Z.Braynina, G.N.Lipunova

Express voltammetric determination of heavy metals in natural waters using nontoxic thick-film modified electrode and methodology "pattern recognition" was proposed. Cu (II), Pb (II), Cd (II) and Zn (II) are determined simultaneously during 3 min. The results of water analysis obtained by proposed method are in a good agreement with AAS.

Keywords: stripping voltammetry, heavy metals, simultaneous determination, modified electrodes, pattern recognition.